



铜-石墨烯复合镀层表面自清洁防污 薄膜研究

陈德馨^{1,4}, 杨松潭², 郭涛³, 康志新²

- (1. 暨南大学 先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广州 510632;
2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广州 510640;
3. 广东轻工职业技术学院 轻化工技术学院, 广州 510300;
4. 暨南大学 韶关研究院, 韶关 512027)

摘要: 本文采用一步电沉积法在铜-石墨烯(Cu-GNS)复合镀层表面制备超疏水薄膜并研究其自清洁防污特性。当沉积电压达到15 V时, Cu-GNS复合镀层表面被多肉植物叶片状的粗糙结构完全均匀覆盖, 接触角达到最大值152.3°, 滚动角接近0°, 实现了最佳的超疏水效果, 赋予了复合镀层自清洁防污的性能。通过化学成分表征, 确定了所制备薄膜的主要化学成分是低表面能物质十四酸铜, 并分析其成膜反应机理。对经沉积薄膜后的Cu-GNS复合镀层进行自清洁防污测试, 其表面没有被所浸液体污染, 经过10次循环试验后表面依然没有残留液体, 并且保持干燥, 表明Cu-GNS复合镀层经沉积薄膜后, 在实际应用中具有了出色的自清洁防污效果。

关键词: 一步电沉积; 铜-石墨烯; 超疏水薄膜; 自清洁防污性能

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2965-12

中图分类号: TB331

文献标志码: A

引文格式: 陈德馨, 杨松潭, 郭涛, 等. 铜-石墨烯复合镀层表面自清洁防污薄膜研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2965-2976. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42235

CHEN De-xin, YANG Song-tan, GUO Tao, et al. Research on self-cleaning and anti-fouling thin film on copper-graphene composite coatings surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2965-2976. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42235

铜镀层具有优良的导电性和导热性, 因此电镀铜技术被广泛地应用在电子材料制造领域^[1-2]。但是随着高品质的电子产品社会需求的不断增加, 对镀铜层的质量和导电性也提出了更高的要求。为了克服这些挑战, 可在电镀液中加入固体颗粒作为增强相以制备得到综合性能优异的复合镀层^[3-4]。石墨烯是由碳原子组成的二维碳纳米材料^[5], 具有极高的吸附能力和电导率, 对于复合材料的开发应用具有重要的研究价值^[6]。因此, 为获得高导

电性能的镀层, 可以将石墨烯作为增强相加入铜基体中, 用于制备铜-石墨烯(Cu-GNS)复合镀层。JAGANNADHAM^[7]通过复合电镀的方法在铜箔上制备了铜-石墨烯复合镀层, 制备的复合镀层的导电性能比纯铜镀层的性能好。HUANG等^[8]通过脉冲电沉积法在超声搅拌的作用下制备了铜-石墨烯复合镀层, 与纯铜镀层相比, 其制备得到复合镀层的导电、导热和力学性能均得到显著提高。

具有优异导电性的铜-石墨烯复合镀层可应用

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2019A1515011282)

收稿日期: 2021-08-24; 修订日期: 2021-10-13

通信作者: 康志新, 教授, 博士; 电话: 020-87111116; E-mail: zxkang@scut.edu.cn

于电子材料制造领域, 开发新型功能性电子器件^[9-12]。但电子材料在实际应用过程中存在一些污染、腐蚀等问题, 这些问题影响了电子材料的使用寿命, 限制了其使用范围。如功能性电子器件在使用过程中易被水短路, 导致整个电路被烧坏而不能正常使用, 或者有些电子材料会受到工作环境的影响出现腐蚀现象, 造成电子元器件出现故障问题。而超疏水薄膜因其表面特殊的化学成分和微观结构可以赋予材料自清洁^[13-14]、防水防污^[15-16]及耐腐蚀等^[17-19]性能, 尤其是一步电沉积超疏水涂层, 是一种简单、高效的解决办法, 具有广泛的应用前景。其中一步电沉积 Cu 基超疏水复合涂层具有工艺简单、疏水性能优异等优点, 得到了研究人员的广泛关注^[14, 16, 18]。因此, 从工程应用的角度考虑, 使用一步电沉积法在 Cu-GNS 复合镀层表面制备了超疏水薄膜, 赋予了其自清洁防污的性能, 对高导电复合镀层起到良好的保护作用, 进一步拓宽了 Cu-GNS 复合镀层的应用领域。实验采用一步电沉积法在 Cu-GNS 复合镀层表面制备自清洁防污薄膜, 改变该自清洁防污薄膜的沉积电压, 利用 SEM 和接触角(CA)与滚动角(SA)研究了不同沉积电压对薄膜的微观形貌和浸润性的影响, 通过 EDS、FT-IR 和 XPS 表征了自清洁防污薄膜的化学成分, 并对其成膜机理进行探究分析。最后根据实际应用, 评价经薄膜制备后复合镀层的自清洁防污效果。

1 实验

1.1 样品制备

使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元共聚物(后文简称为 ABS)作为基体材料, 试样长×宽×高为 50 mm×40 mm×2 mm, 由金发科技股份有限公司提供。首先使用分子接合和化学镀银技术对 ABS 基体进行表面前处理, 然后采用复合电镀技术, 使用直流电源, 电镀参数如表 1 所示, 在 ABS 基体表面沉积铜-石墨烯(Cu-GNS)复合镀层。

将经上述电镀工艺制备所得 Cu-GNS 复合镀层的 ABS 试样用去离子水和无水乙醇冲洗, 吹干后备用, 记为 Cu-GNS/ABS。电沉积液为硝酸铜和十四酸的乙醇溶液, 具体沉积参数见表 2。在配制电

表 1 Cu-GNS 复合镀层的电镀参数

Table 1 Plating parameters of Cu-GNS composite coating

Solution component	Mass concentration/ (g·L ⁻¹)	Conditions
CuSO ₄ ·5H ₂ O	220	$J=1.5 \text{ A/dm}^2$
H ₂ SO ₄	60	$t=5 \text{ min}$
GNS	1	$\theta=25 \text{ }^\circ\text{C}$

表 2 Cu-GNS 复合镀层表面自清洁防污薄膜的沉积参数

Table 2 Plating parameters of self-cleaning and anti-fouling thin film on Cu-GNS composite coatings

Solution component	Mass concentration/ (mol·L ⁻¹)	Condition
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.01	$t=10 \text{ min}$
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.2	$\theta=25 \text{ }^\circ\text{C}$

沉积液时, 先将硝酸铜溶解于乙醇中后再放入十四酸。为使溶质快速、完全地溶解到溶液中, 将溶液置于超声清洗仪中 5 min, 使其完全澄清。

电沉积过程如图 1 所示, 将铂片作为阳极, 上述 Cu-GNS/ABS 试样作为阴极, 两极间距为 2 cm。使用直流电源, 电沉积时间 10 min, 利用控制变量法分析不同沉积电压对自清洁防污薄膜的微观结构和浸润性的影响。电沉积完成后, 将制备得到的试样分别用去离子水和无水乙醇反复冲洗, 吹干后待下一步的检测分析。将表面制备了自清

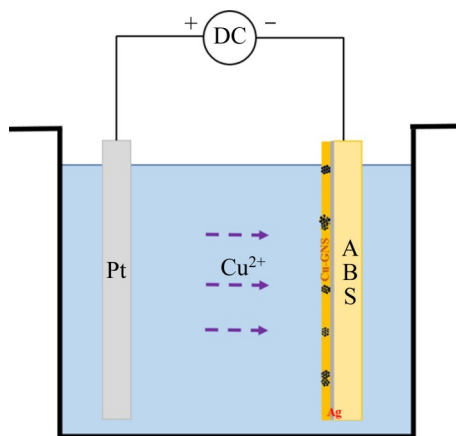


图 1 复合镀层表面自清洁防污薄膜 TF/Cu-GNS 制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabricating self-cleaning and anti-fouling thin film on Cu-GNS composite coatings surface

洁防污薄膜的 Cu-GNS/ABS 试样记为“TF/Cu-GNS/ABS”。

1.2 性能测试与表征

首先研究不同沉积电压对 TF/Cu-GNS/ABS 表面薄膜的微观结构及浸润性的影响,采用 Phenom proX 型台式扫描电子显微镜(SM)来表征薄膜表面的微观结构,利用 OCA35 型带有视频录制功能的接触角测量仪测试薄膜表面的蒸馏水接触角(CA)和滚动角(SA),用以分析其浸润性,从而得出最佳沉积电压。之后用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)、台式扫描电镜附带的电子探针分析系统(EDS)、VERTEX 70 FT-IR 红外光谱仪(FT-IR)、Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进一步表征薄膜的化学组成,分析其成膜机理。最后评价经薄膜制备后的 TF/Cu-GNS/ABS 在实际应用中的自清洁防污效果,使用针头控制水滴接触试样表面后升起,观察水滴是否会变形且会吸附在试样表面;用细沙均匀铺在试样表面,用胶头滴管往试样表面滴蒸馏水,观察试样表面的细沙是否冲刷干净;再使用胶头滴管分别将矿泉水、果汁、牛奶、咖啡、茶滴在表面,探究试样表面是否会残留液滴;最后将试样分别浸没于上述五种液体中后,再提拉出液面,分析试样在不同环境中的防污能力。

2 结果与分析

2.1 沉积电压对自清洁防污薄膜微观结构及浸润性的影响

实验通过固定沉积时间为 10 min,改变沉积电压从 1 至 20 V,研究了不同的沉积电压对 TF/Cu-GNS/ABS 表面薄膜微观结构及浸润性的影响。薄膜的微观形貌如图 2 所示,从图 2(a)可知,当沉积电压为 1 V 时,由于沉积电压太小,TF/Cu-GNS/ABS 表面较为光滑,在图 2(a')中观察到了极少量呈丝状的微纳结构,沉积物较少。随着沉积电压的增大,沉积物的量越来越多,当沉积电压增大到 5 V 后,如图 2(b)所示,TF/Cu-GNS/ABS 表面出现了微米级的片层状沉积物,构成了粗糙结构,从图

2(b')可以看出,试样表面少数区域出现了直径为 2~3 μm 的微米簇,这些微米簇由密集生长的微米片组成。沉积电压变为 10 V,如图 2(c)所示,TF/Cu-GNS/ABS 表面的微米簇的数量明显增多,由放大图 2(c')可知,试样表面被微米片均匀覆盖,且微米片相互聚集生长,形成了大量的微米簇。当沉积电压增大至 15 V 时,从图 2(d)中可以看出,TF/Cu-GNS/ABS 表面被微米簇完全覆盖,直径为 3~4 μm ,由图 2(d')和 2(f)可见,微米簇的结构形似多肉植物的叶片,结构致密,均匀覆盖在 TF/Cu-GNS/ABS 表面,将其完全包裹,这种微米级的粗糙结构可以储存大量的空气,从而减少液滴与 TF/Cu-GNS/ABS 的接触面积,有利于获得自清洁防污性能。当沉积电压增加至 20 V 时,从图 2(e)和 (e')中可以看出,多肉植物叶片状微米簇的大小不一,有部分微米簇的直径急剧增长为 8~10 μm ,均匀分布在 TF/Cu-GNS/ABS 表面的多肉植物叶片状结构遭到破坏,其原因可能是当沉积电压过大时,由于阴极试样表面存在部分裸露的 GNS,而 GNS 的导电性优异,该部分的反应速率会很快导致沉积物数量较多,形成了尺寸较大的微米簇,破坏了 TF/Cu-GNS/ABS 表面均匀致密的粗糙结构。由此可知,随着沉积电压的增大,薄膜表面的微观形貌不断变化。

进一步对不同沉积电压下制备得到的薄膜进行接触角和滚动角的测量,探究不同沉积电压对薄膜表面浸润性的影响,测试结果如图 3~5 所示。当沉积电压为 1 V 时,CA 为 $(122.50\pm 2.5)^\circ$,SA 为 3.5° ,TF/Cu-GNS/ABS 表面的沉积物较少,没有形成粗糙的微纳结构,未达到超疏水效果;当沉积电压增大到 5 V 时,CA 上升到 $(145.80\pm 1.8)^\circ$,SA 下降到 1.9° ,试样表面出现了微米级的沉积物;当沉积电压继续增大到 10 V 时,CA 变为 $(150.40\pm 0.8)^\circ$,SA 下降至接近 0° ,试样表面沉积物的数量逐渐增多,形成了大量的微米簇,达到超疏水性;当沉积电压为 15 V 时,CA 达到最大值 $(152.30\pm 0.2)^\circ$,SA 仍约为 0° ,TF/Cu-GNS/ABS 表面被多肉植物叶片状的结构完全均匀覆盖,实现了最佳的超疏水效果,赋予了其自清洁防污性能;但是当沉积电压继续增大到 20 V 时,CA 有所下降,降至 $(151.20\pm 0.4)^\circ$,SA

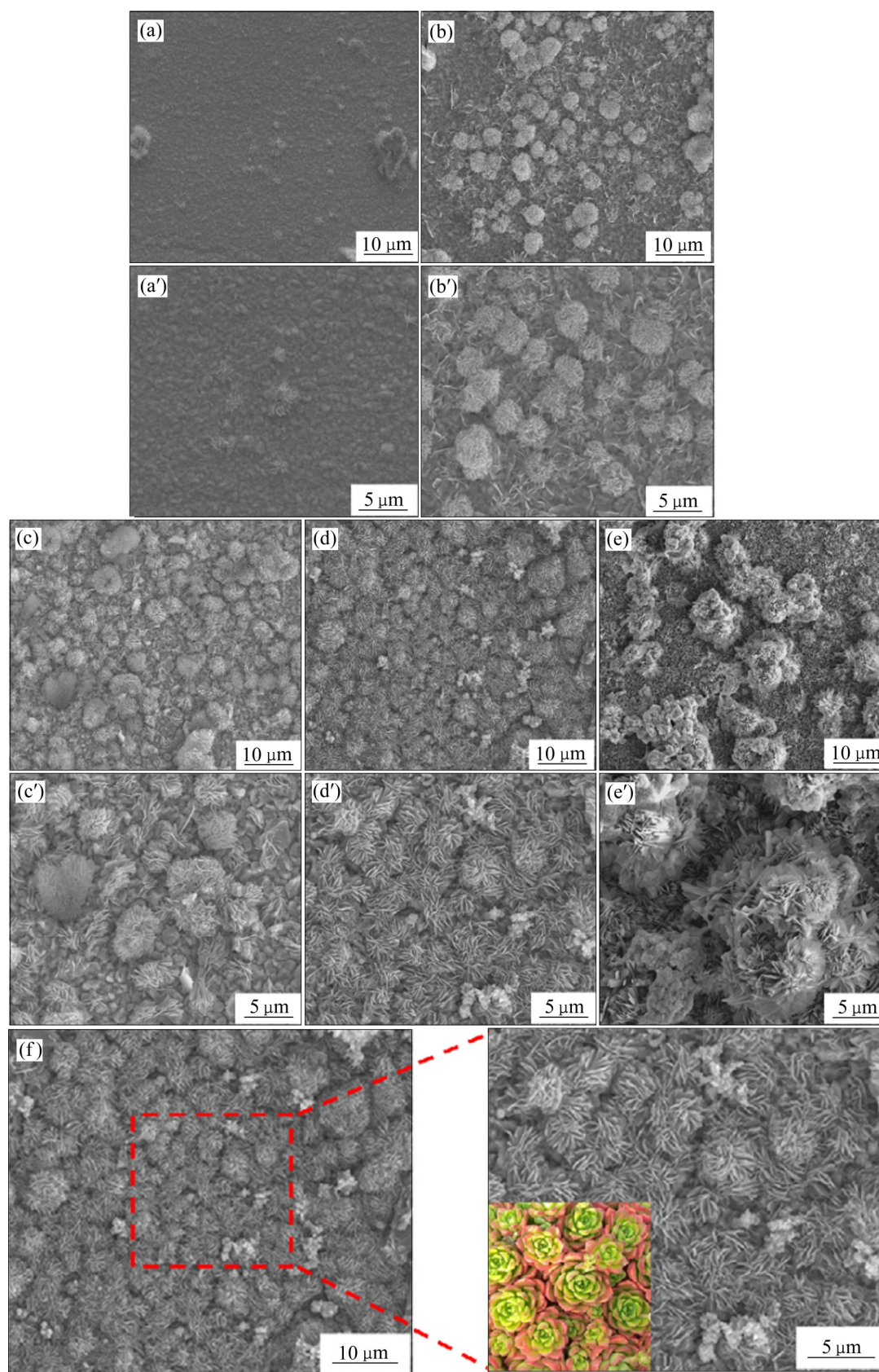


图 2 不同沉积电压下 Cu-GNS/ABS 表面超疏水薄膜的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of superhydrophobic thin film on Cu-GNS/ABS surface obtained at different electrodeposition voltages: (a), (a') 1 V; (b), (b') 5 V; (c), (c') 10 V; (d), (d'), (f) 15 V; (e), (e') 20 V

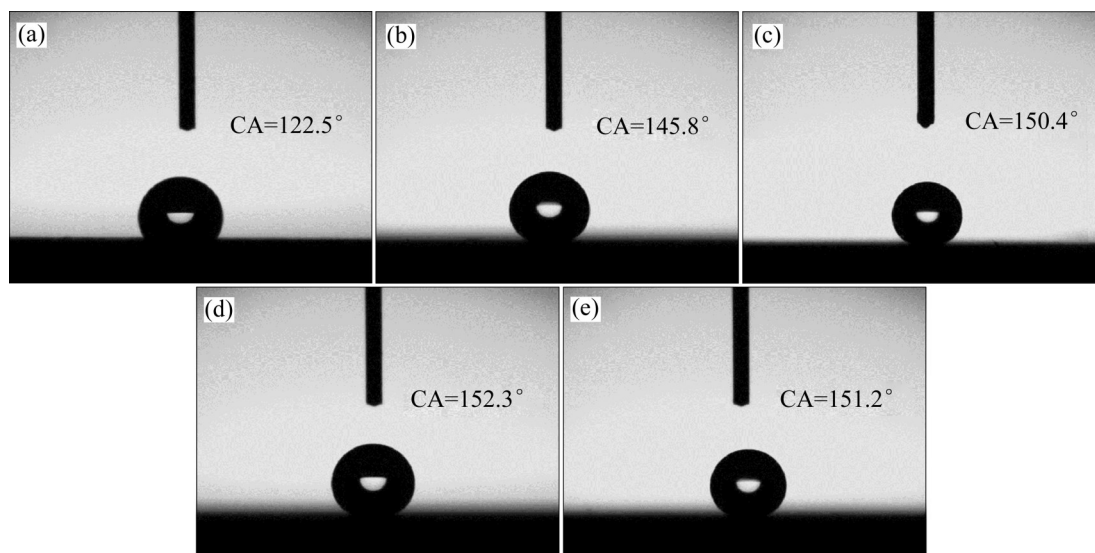


图 3 不同沉积电压下 Cu-GNS/ABS 表面超疏水薄膜的接触角

Fig. 3 Contact angles of superhydrophobic thin film on Cu-GNS/ABS surface obtained at different electrodeposition voltages: (a) 1 V; (b) 5 V; (c) 10 V; (d) 15 V; (e) 20 V

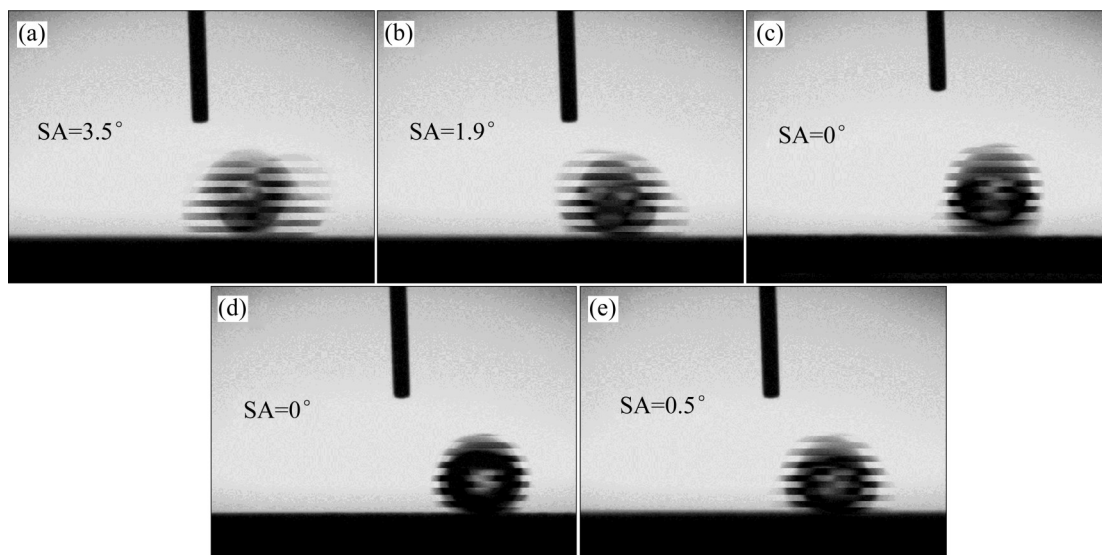


图 4 不同沉积电压下 Cu-GNS/ABS 表面超疏水薄膜的滚动角

Fig. 4 Sliding angles of superhydrophobic thin films on Cu-GNS/ABS surface obtained at different electrodeposition voltages: (a) 1 V; (b) 5 V; (c) 10 V; (d) 15 V; (e) 20 V

变为 0.5° , 仍然表现出超疏水性能, 但形成了尺寸大小不一的微米簇, 破坏了试样表面均匀分布的粗糙结构。随着沉积电压的增大, TF/Cu-GNS/ABS 表面的接触角数值先急剧升高后略微降低, 滚动角数值则表现出相反的变化趋势。结合上述的微观结构分析, 从而确定 15 V 为最佳沉积电压, 此时 TF/Cu-GNS/ABS 表面均匀覆盖着多肉植物叶片状的粗糙结构, 赋予了复合镀层最佳的自清洁防污性能。

2.2 Cu-GNS/ABS 表面薄膜的化学成分及成膜机理分析

利用 EDS、FT-IR 和 XPS 对在最佳工艺条件下制备的自清洁防污薄膜进行化学成分分析, 并探究其成膜机理。图 6 所示为自清洁防污薄膜的 EDS 测试结果, 从图 6(a)中得到, 薄膜表面的主要化学元素为 Cu、C 和 O, EDS 分层图像中清晰地显示了 Cu、C 和 O 元素的分布(见图 6(b)), Cu 元素均匀致密地覆盖在试样表面, 同时膜层中还均匀地分布着

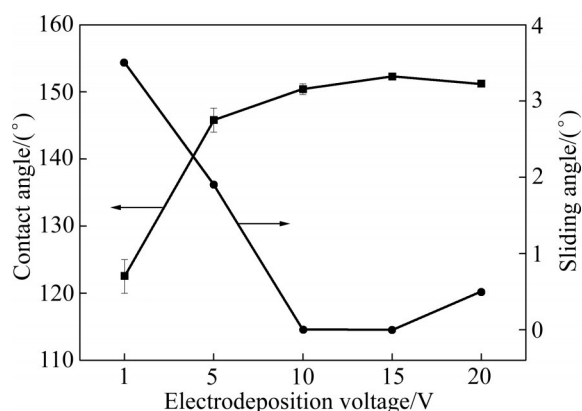


图5 不同沉积电压下超疏水薄膜的接触角和滚动角

Fig. 5 Contact angles and sliding angles of superhydrophobic thin film at different electrodeposition voltages

C和O元素。

考虑到Cu和C元素可能来自薄膜底部的Cu-GNS复合镀层,因此使用FT-IR进一步分析薄膜表面化学物质的官能团,其结果如图7所示。对比原始的纯十四酸和自清洁防污薄膜的FT-IR测试结果,薄膜在 2955 cm^{-1} 、 2914 cm^{-1} 、 2849 cm^{-1} 处出现了三个尖锐的特征峰,而原始的纯十四酸也在相应位置 2955 cm^{-1} 、 2914 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 处出现了三个特征峰,这三个特征峰来自十四酸中的甲基和亚甲基的伸缩振动^[11],据此可以推测TF/Cu-GNS/ABS表面具有长链烷基。此外,自清洁防污薄膜在低频段 1585 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1} 处出现了两个原始十四酸所不具有的特征峰,这两个特征峰对应羧酸盐

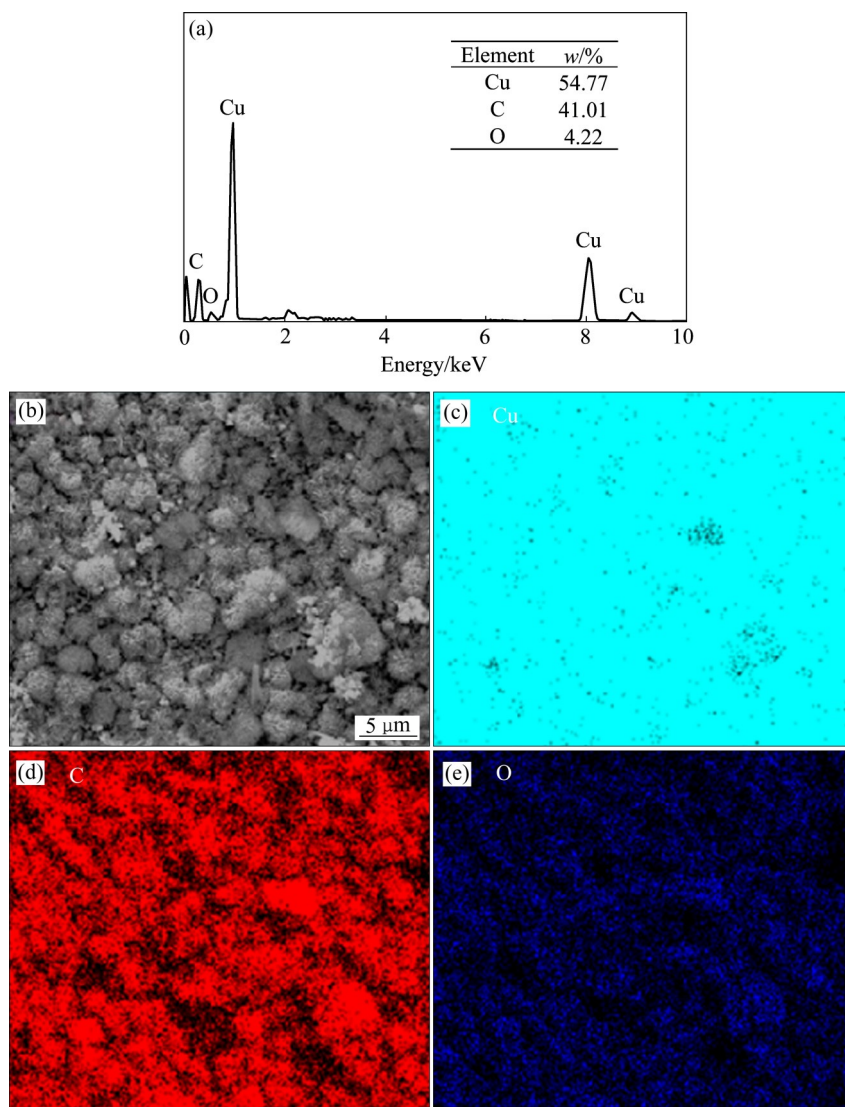


图6 自清洁防污薄膜的EDS谱

Fig. 6 EDS spectra of self-cleaning and anti-fouling thin film: (a) Full spectra; (b) Surface morphology and elements of Cu(c), C(d) and O(e)

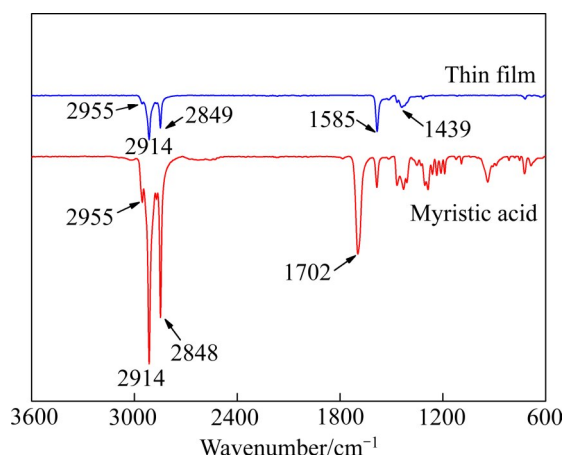


图7 自清洁防污薄膜的FT-IR图

Fig. 7 FT-IR spectra of self-cleaning and anti-fouling thin film

中的羧酸根的振动峰;而在原始十四酸 1702 cm^{-1} 处具有一个特征峰,来自十四酸中羧基的振动,此

特征峰却在薄膜中消失,因此,可以推测在 TF/Cu-GNS/ABS 表面产生了长链结构的羧酸盐,该结构的羧酸盐是一种低表面能的物质,同时羧酸盐的生成也证明了 EDS 结果中 TF/Cu-GNS/ABS 表面出现的 Cu、C 和 O 元素均来源于此。

为深入研究薄膜的化学组成,对 TF/Cu-GNS/ABS 表面的薄膜进行了 XPS 分析。图 8(a) 为自清洁防污薄膜的 XPS 图谱,从图 8(a) 可知,自清洁防污薄膜主要由 Cu、C 和 O 三种元素组成,与上述的 EDS 结果一致。进一步分析薄膜中的成键形式,对其进行 XPS 分峰拟合,其结果如图 8(b) 和图 9 所示。其中 Cu 的精谱由 Cu 和 Cu—O— 的峰位组成,分别对应 TF/Cu-GNS/ABS 表面的薄膜中 Cu 单质与 Cu 的化合物。由图 9(a) 中的拟合结果可知,薄膜中的 C 1s 峰主要由 284.7 eV 、 285.2 eV 和 288.4 eV 处的三个峰组成,分别对应亚甲基($-\text{CH}_2-$)、甲基

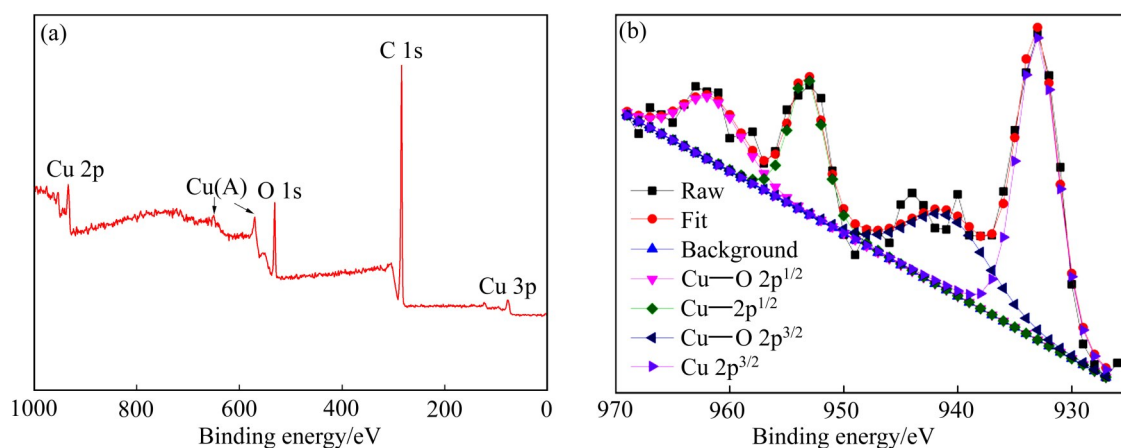


图8 自清洁防污薄膜的XPS全谱图和Cu的全谱

Fig. 8 XPS spectrum of self-cleaning and anti-fouling thin film(a) and spectrum of Cu(b)

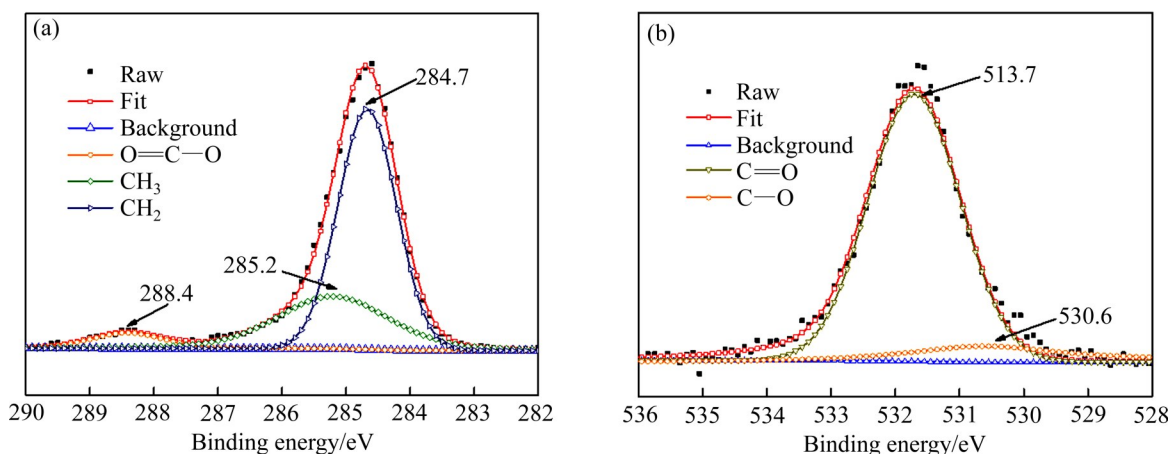


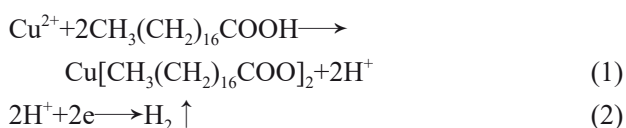
图9 XPS分峰拟合图

Fig. 9 High-resolution XPS characterization: (a) C 1s; (b) O 1s

($-\text{CH}_3$)和羧酸根($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的特征峰。如图9(b)所示, $\text{O } 1\text{s}$ 主要出现两个拟合峰, 在531.7 eV位置出现的拟合峰对应碳氧双键($\text{C}=\text{O}$)的特征峰, 以及在530.6 eV处出现的拟合峰对应碳氧单键($\text{C}-\text{O}$)。再结合上述EDS和FT-IR的结果, 证明了在Cu-GNS/ABS表面所制备的薄膜中, 其主要化学成分是十四酸铜($\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$)。

上述结果表明, Cu-GNS/ABS试样经一步电沉积后, 其表面生成了低表面能的物质十四酸铜, 形成超疏水薄膜, 使TF/Cu-GNS/ABS具备了自清洁防污性能。对其成膜机理进行分析, 在接通电源后, 电解液中游离的 Cu^{2+} 会受到电场作用向阴极的Cu-GNS/ABS移动, 与十四酸反应并生成十四酸铜和氢离子, 随着氢离子不断聚集, 会在阴极表面得到电子生成氢气, 氢气在阴极产生有利于在Cu-GNS/ABS表面生成粗糙结构。当十四酸铜的溶解度达到过饱和后, 会在阴极Cu-GNS/ABS的表面进行沉积, 形成自清洁防污薄膜。

电沉积过程中发生的反应如下:



2.3 TF/Cu-GNS/ABS的自清洁防污性能及应用研究

所制备的TF/Cu-GNS/ABS在实际生活中存在

污染、腐蚀等问题, 使电路发生短路或电子器件出现故障, 因此在Cu-GNS/ABS表面制备超疏水薄膜可以赋予其优良的自清洁防污性能。如图10所示, 由于超疏水薄膜具有微纳的粗糙结构, 这种粗糙结构的间隙能够储存大量空气, 该结构与具有低表面能特性的 $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$ 共同作用, 当TF/Cu-GNS/ABS表面与外界液滴接触时, 在其表面会产生空气层, 可以有效阻挡与外界液滴的直接接触, 使TF/Cu-GNS/ABS具有了自清洁防污性能。

为了分析经薄膜制备后的TF/Cu-GNS/ABS试样在实际应用中的自清洁效果, 对其进行了如下测试, 其结果如图11和图12所示。首先利用接触角测量仪控制针头, 使针头中的水滴与TF/Cu-GNS/ABS进行接触后再离开, 测试薄膜与水滴之间的粘附力, 见图11。从图11可以看出, 当针头下降, 使水滴接触TF/Cu-GNS/ABS试样表面时, 水滴并没有被吸附在试样表面, 之后升起针头, 水滴没有发生变形, 且依旧保持在针头上并随针头一起上升, 试样表面没有一点水滴残留, 表明TF/Cu-GNS/ABS与水滴之间的黏附力很小, 具有良好的自清洁性能。再利用细沙和灰尘作为污染物, 对TF/Cu-GNS/ABS进行测试, 实验过程如图12所示。将TF/Cu-GNS/ABS试样抬高至与水平面成 30° , 均匀地将污染物撒在试样的表面, 然后使用胶头滴管将水滴滴在试样表面, 由于试样表面的超疏水作

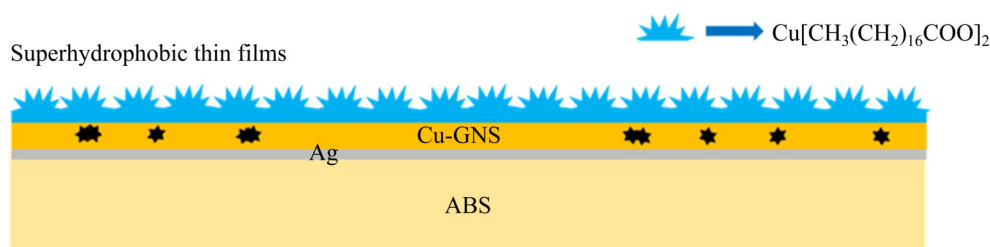


图10 Cu-GNS/ABS表面自清洁防污薄膜的界面模型

Fig. 10 Interface models of self-cleaning and anti-fouling thin film on Cu-GNS/ABS surface

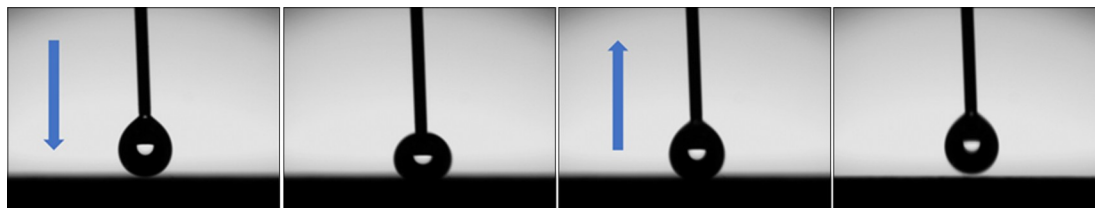


图11 水滴接触并离开TF/Cu-GNS/ABS的测试过程

Fig. 11 Test process of water droplet contacting and leaving TF/Cu-GNS/ABS

用，因此水滴在受重力作用向下流动时会带走污染物，在试样表面留下一条干净的路径，表明在制备了超疏水薄膜后，Cu-GNS/ABS 具有优良的自清洁性能。

考虑功能性电子器件在实际应用的过程中，会面对各种不同的使用环境，例如在潮湿的工作环境中，电子产品很容易受潮，电子元器件会被腐蚀造成整个电路短路，还会有漏电的风险。又例如在日常生活中，电脑键盘、手机、耳机等常用的电子产品极易被液体泼洒甚至落入水中，造成电路短路，影响其正常使用。因此对电子材料进行有效的保护就显得尤为重要，而在其表面制备一层具有防水、防污效果的薄膜是一种简单、高效的方法。本节实验选择了矿泉水、果汁、牛奶、咖啡、茶五种日常生活中常见的饮品，对经在表面制备了超疏水薄膜的 Cu-GNS/ABS 试样进行防水、防污性能测试，评价其在实际生产生活中的应用效果，其结果如图 13 和 14 所示。

在图 13 可以看出，将 TF/Cu-GNS/ABS 和 Cu-GNS/ABS 两个试样的一侧向上抬高至与水平面成

30°的位置，使用胶头滴管分别对着两个试样滴下矿泉水、果汁、牛奶、咖啡和茶的液珠。对比测试结果发现，TF/Cu-GNS/ABS 试样上没有残留任何液体，试样表面保持干燥，液滴全部受重力的作用流到了玻璃培养皿中；而使用胶头滴管在 Cu-GNS/ABS 试样滴下液珠时，Cu-GNS/ABS 试样的表面会被润湿，同时液滴会停留在试样表面，玻璃培养皿中均没有液体滚落。经对比分析，可知 TF/Cu-GNS/ABS 具有防水、防污的性能。

如图 14 所示，进一步对 Cu-GNS 复合镀层表面自清洁防污薄膜的应用效果进行测试评价，将 TF/Cu-GNS/ABS 试样分别浸没于矿泉水、果汁、牛奶、咖啡和茶中，当试样完全浸入液体中后再提拉出液面，浸泡时间仅为 5 s，如此循环反复 10 次进行试验。从图 14 可以看出，试样从不同液体中被提拉出后，其表面均没有被所浸液体污染；经 10 次循环试验后，TF/Cu-GNS/ABS 试样依然没有残存任何液体，表面保持干燥。综合以上分析结果，证明了 Cu-GNS 复合镀层在经薄膜制备后，在实际应用中具有了良好的自清洁防污效果。

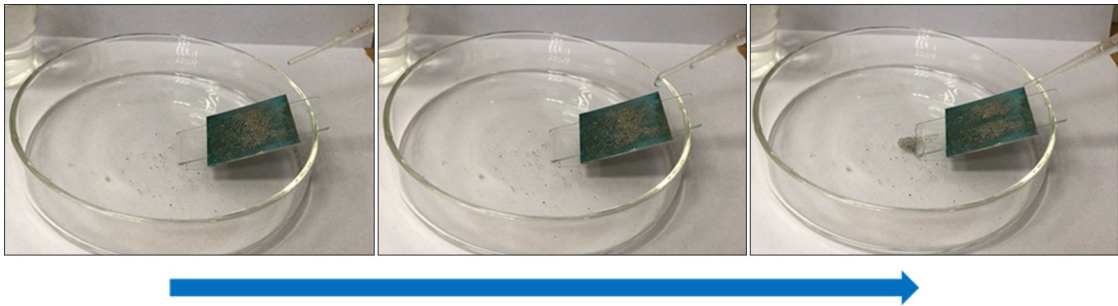


图 12 TF/Cu-GNS/ABS 表面的自清洁效果过程

Fig. 12 Process of self-cleaning behavior on TF/Cu-GNS/ABS surface

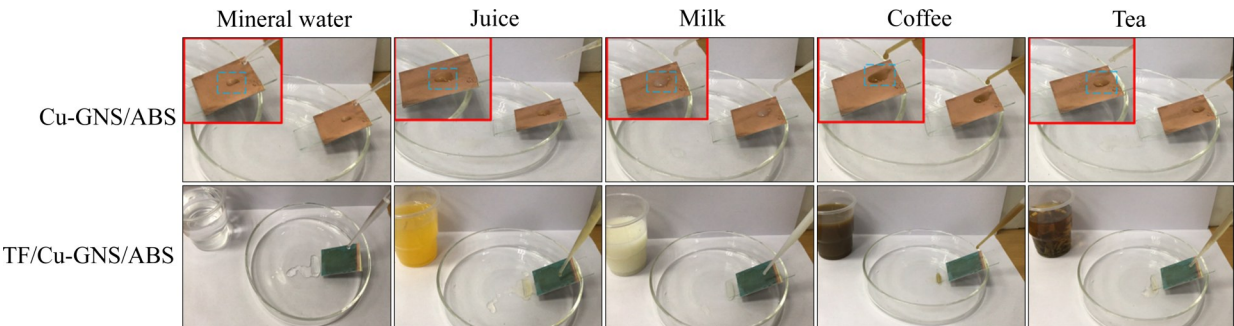


图 13 防污性能对比

Fig.13 Comparison of anti-fouling performance

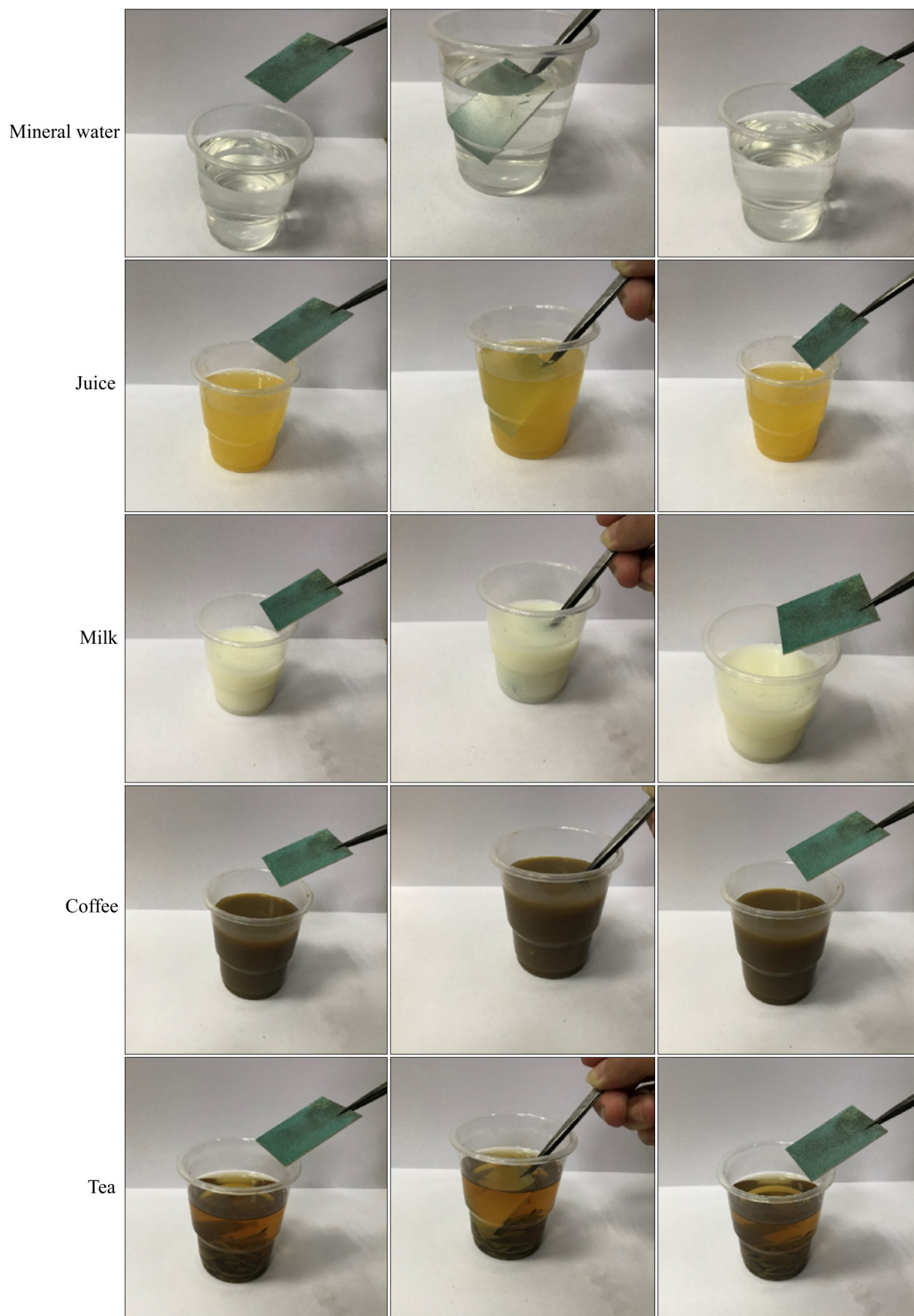


图 14 在不同液体中 Cu-GNS 复合镀层表面自清洁防污薄膜的应用效果

Fig. 14 Application effect of self-cleaning and anti-fouling thin film on Cu-GNS composite coatings in different liquids

3 结论

1) 在Cu-GNS复合镀层表面制备了自清洁防污薄膜,当沉积电压达到15 V时,Cu-GNS复合镀层表面被多肉植物叶片状的粗糙结构完全均匀覆盖,接触角达到最大值152.3°,滚动角接近0°,实现了最佳的超疏水效果。

2) 用EDS、FT-IR和XPS研究最佳电沉积工艺下所制备薄膜的化学组成,从而确定了所制备薄膜的主要化学成分是低表面能物质十四酸铜;并分析其成膜反应机理为电解液中游离的 Cu^{2+} 在受电场作用下向阴极移动,与十四酸反应生成十四酸铜并沉积在阴极Cu-GNS复合镀层的表面,形成自清洁防污薄膜。

3) 利用针头控制水滴使其接触TF/Cu-GNS/ABS试样表面,水滴并没有被吸附在试样表面,针头抬起后,试样表面没有一点水滴残留;用细沙和灰尘作为污染物均匀撒在试样表面,水滴向下流动时会带走污染物,表明Cu-GNS/ABS具有良好的自清洁性能。

4) 对经表面镀膜后的Cu-GNS复合镀层进行防水防污性能测试,经对比分析,可知经超疏水薄膜制备后的Cu-GNS复合镀层具有了防水、防污的能力。利用上述五种液体进一步对其防污性能进行评价,试样从不同液体中被提拉出后,表面均没有被所浸液体污染;经10次循环试验后,试样表面依然没有残存任何液体,保持干燥。实验结果表明,Cu-GNS复合镀层经薄膜制备后,在实际应用中具有出色的自清洁防污效果。

REFERENCES

- [1] MIURA S, HONMA H. Advanced copper electroplating for application of electronics[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 91–95.
- [2] 张震,李俊.基于TEA和EDTA·2Na双络合体系的酸性电镀铜工艺及镀层特性[J].中国有色金属学报,2011,21(8): 1980–1987.
ZHANG Zhen, LI Jun. Acid copper electrodeposition process and coating properties based on system of TEA and EDTA·2Na[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1980–1987.
- [3] MAHARANA H S, RAI P K, BASU A. Surface-mechanical and electrical properties of pulse electrodeposited Cu-graphene oxide composite coating for electrical contacts[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(2): 1089–1105.
- [4] MAI Y J, ZHOU M P, LING H J, et al. Surfactant-free electrodeposition of reduced graphene oxide/copper composite coatings with enhanced wear resistance[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 232–239.
- [5] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(8): 491–495.
- [6] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385–388.
- [7] JAGANNADHAM K. Electrical conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2012, 30(3): 03D109.
- [8] HUANG G, WANG H, CHENG P, et al. Preparation and characterization of the graphene-Cu composite film by electrodeposition process[J]. Microelectronic Engineering, 2016, 157: 7–12.
- [9] AN Z L, LI J H, KIKUCHI A, et al. Mechanically strengthened graphene-Cu composite with reduced thermal expansion towards interconnect applications[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2019, 5: 20.
- [10] YANG S T, KANG Z X, GUO T. Preparation and conductive property of Cu coatings and Cu-graphene composite coatings on ABS substrate[J]. Nanotechnology, 2020, 31(19): 195710.
- [11] 卢晓通,张志刚,罗洪杰,等.石墨烯/铜复合材料的制备与摩擦性能测试[J].中国有色金属学报,2019,29(1): 66–73.
LU Xiao-tong, ZHANG Zhi-gang, LUO Hong-jie, et al. Preparation of graphene/copper composites and its friction performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 66–73.
- [12] YAN G C, LI X H, WANG Z X, et al. Synthesis of Cu_2O /reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3691–3696.
- [13] SASMAL A K, MONDAL C, SINHA A K, et al. Fabrication of superhydrophobic copper surface on various substrates for roll-off, self-cleaning, and water/oil separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 22034–22043.
- [14] KANG Z X, LI W. Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy by one-step electrodeposition method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 50: 50–56.

- [15] LIU Y, CHEN J, GUO D, et al. Floatable, self-cleaning, and carbon-black-based superhydrophobic gauze for the solar evaporation enhancement at the air-water interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13645–13652.
- [16] ZHAO T T, KANG Z X. Simultaneously fabricating multifunctional superhydrophobic/superoleophilic coatings by one-step electrodeposition method on cathodic and anodic magnesium surfaces[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(10): D628–D635.
- [17] LIU C S, SU F H, LIANG J Z, et al. Facile fabrication of superhydrophobic cerium coating with micro-nano flower-like structure and excellent corrosion resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 580–586.
- [18] 赵婷婷, 康志新, 马夏雨. 一步电沉积法制备超疏水 Cu 网及其耐腐蚀和油水分离性能[J]. *金属学报*, 2018, 54(1): 109–117.
- ZHAO Ting-ting, KANG Zhi-xin, MA Xia-yu. Fabricating superhydrophobic copper meshes by one-step electrodeposition method and its anti-corrosion and oil-water separation abilities[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(1): 109–117.
- [19] CHEN Z, HAO L M, CHEN C L. Simultaneous fabrication of superhydrophobic coatings on cathodic and anodic copper surfaces with Micro/nano-structures[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2012, 1(4): D21–D23.

Research on self-cleaning and anti-fouling thin film on copper-graphene composite coatings surface

CHEN De-xin^{1,4}, YANG Song-tan², GUO Tao³, KANG Zhi-xin²

(1. Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials,
Ji'nan University, Guangzhou 510632, China;

2. School of Mechanical & Automotive Engineering, Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China;

4. Research Institute of Shaoguan, Ji'nan University, Shaoguan 512027, China)

Abstract: A superhydrophobic thin film was prepared on the surface of copper-graphene nanosheet (Cu-GNS) composite coatings by one-step electrodeposition, and the self-cleaning and anti-fouling properties had been studied. When the deposition voltage reaches 15 V, the surface of the Cu-GNS composite coatings is completely and evenly covered by the succulent leaf-like rough structure. In addition, the contact angle (CA) reaches a maximum of 152.3° and the sliding angle (SA) is close to 0°, achieving the best super-hydrophobic effect as well as self-cleaning and anti-fouling properties. Through chemical composition characterization, the main chemical composition of the prepared thin film is $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$, a low surface energy substance. Then, the thin film formation reaction mechanism was analyzed. The self-cleaning and anti-fouling test of Cu-GNS composite coating is carried out. After 10 cycles of the test, the surface of composite coatings was not contaminated by the immersion liquid and kept dry. As a result, the Cu-GNS composite coatings has a good self-cleaning and anti-fouling effect in practical applications.

Key words: one-step electrodeposition; Cu-GNS; superhydrophobic thin film; self-cleaning and anti-fouling performance

Foundation item: Project(2019A1515011282) supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China

Received date: 2021-08-24; **Accepted date:** 2021-10-13

Corresponding author: KANG Zhi-xin, Tel: +86-20-87111116; E-mail: zxxkang@scut.edu.cn

(编辑 刘锦伟)